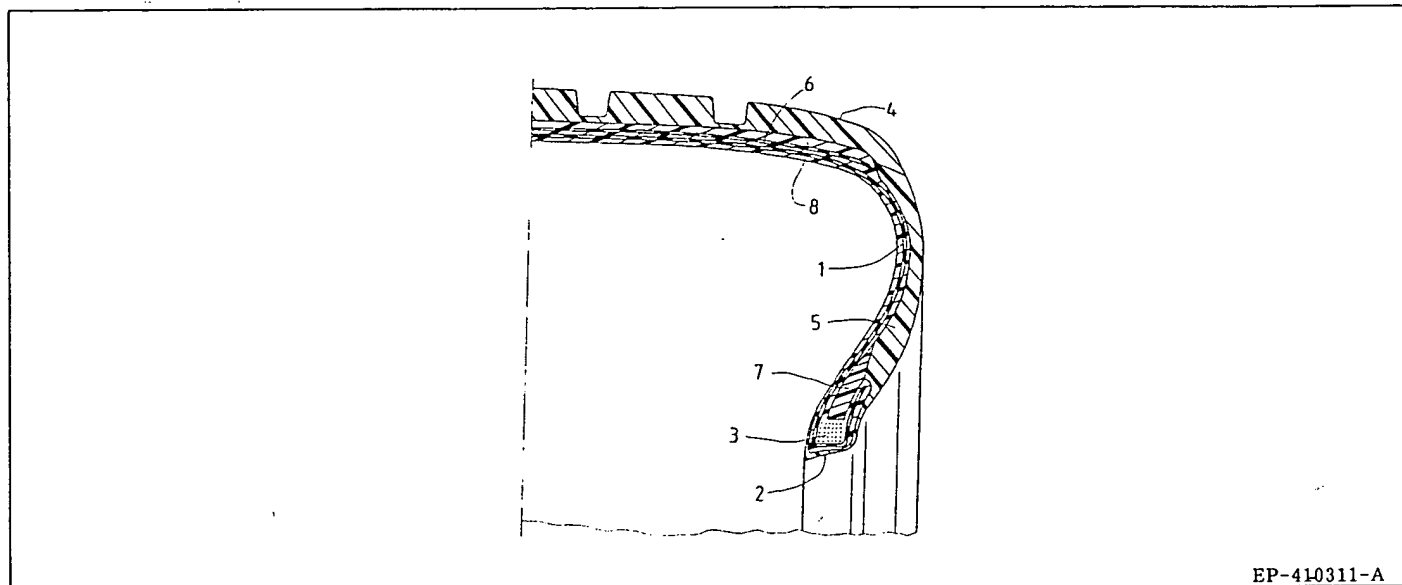


<p>91-030723/05 A95 (A18) CONW 25.07.89 CONTINENTAL AG *EP -410-311-A 25.07.89-DE-924532 (30.01.91) B60c-01 B60c-15/06 Tyre constructions - use limited number of different types of rubber for different component parts by utilising rubber with nitrile gps. C91-013101 R(AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE)</p>	<p>A(12-T1)</p>
<p>A rubber or similar tyre has a tread, reinforcing belt, sidewalls and a carcass which is anchored by being wrapped round the beads and which also has a profiled core located radially outside the bead core. At least one of the items of the tread, sidewalls, profiled core, bead, and rubberising layer for the reinforcements is made of a rubber mix of which 30 to 100% of the rubber consists of a hydrocarbon rubber containing nitrile groups and with a double bond proportion of less than 13/100 C atoms. The bead and/or outer cores are preferably free from phenolic resin.</p> <p>ADVANTAGES The products are high grade but utilise only a more limited number of type of rubber mix than previously (which used between 8 and 15 different types).</p>	<p>CONSTRUCTION The figure shows the make-up, consisting of the carcass (1), beads (2) and their cores (3), tread (4), sidewalls (5), conventional reinforcing belt (6), profiled core (7) radially beyond the bead core (3), and the rubbering layers (8). The details listed give examples of the rubber mix formulae for the tread, sidewalls, bead core and/or outer profiled core, and the rubberising layers of reinforcements. All examples indicate nitrile rubbers.(6pp1007PADwgNol/1). (G) ISR: No Search Report.</p> <p>EP-410311-A+</p>

© 1991 DERWENT PUBLICATIONS LTD.
128, Thoebalds Road, London WC1X 8RP, England
US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,
Suite 401, McLean, VA22101, USA
Unauthorised copying of this abstract not permitted



EP-410311-A

© 1991 DERWENT PUBLICATIONS LTD.
128, Thoebalds Road, London WC1X 8RP, England
US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,
Suite 401, McLean, VA22101, USA
Unauthorised copying of this abstract not permitted

(19)



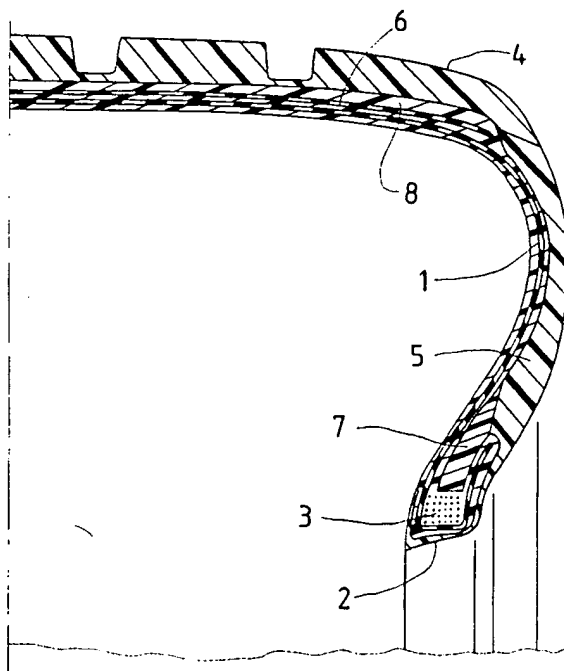
Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 410 311 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG(21) Anmeldenummer: **90113893.3**(51) Int. Cl.⁵: **B60C 15/06, B60C 1/00**(22) Anmeldetag: **20.07.90**(30) Priorität: **25.07.89 DE 3924532**(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.01.91 Patentblatt 91/05(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE(71) Anmelder: **Continental Aktiengesellschaft**
Königsworther Platz 1
D-3000 Hannover 1(DE)(72) Erfinder: **Stevens, Hendrik, Dr. Dipl.-Chem.**
Westermannweg 31A
D-3000 Hannover 21(DE)
Erfinder: **Teves, Reinhard, Dr. Dipl.-Chem.**
Mönckebergallee 34
D-3000 Hannover 91(DE)(54) **Fahrzeugluftreifen.**

(57) Die Erfindung bezieht sich auf einen aus Gummi oder gummiähnlichen Kunststoffen aufgebauten Fahrzeugluftreifen mit einem Laufstreifen, einem Verstärkungsgürtel, zwei Seitenwänden und einer Karkasse, die in den Wülsten durch Umschlingen zug- und/oder druckfester Wulstkerne verankert ist, und mit je einem Kernprofil radial außen von den Wulstkernen. Um einen Fahrzeugreifen mit verbesserten Eigenschaften bezüglich der einzelnen Bauteile zu erhalten, wird vorgeschlagen, daß zumindest eines der Elemente Laufstreifen, Seitenwand, Kernprofil, Wulst, Gummierungsschicht für Festigkeitsträger aus einer Kautschukmischung gebildet ist, die aus 30 bis 100 Massen%; bezogen auf den Kautschukanteil, eines Nitrilgruppen enthaltenden Kohlenwasserstoffkautschuks mit einem Doppelbindungsanteil < 13/100 C-Atome besteht.

**EP 0 410 311 A2**

Die Erfindung betrifft einen aus Gummi oder gummiähnlichen Kunststoffen aufgebauten Fahrzeugluftreifen mit einem Laufstreifen, einem Verstärkungsgürtel, zwei Seitenwänden und einer Karkasse, die in den Wülsten durch Umschlingen zug- und/oder druckfester Wulstkerne verankert ist, und mit je einem Kernprofil radial außen von den Wulst-
kernen.

Bei bekannten Fahrzeugluftreifen werden für die einzelnen Aufbauteile zwischen acht und fünfzehn unterschiedliche Kautschukmischungen eingesetzt, um den verschiedenen Anforderungen an die einzelnen Bauteile gerecht zu werden. So kommt es für den Laufstreifen in erster Linie auf eine hohe Abriebfestigkeit an, während für die Seitenwände hohe Anforderungen an die Biegebeanspruchung und Alterungsbeständigkeit gestellt werden und die Kernprofile eine große Härte aufweisen müssen, um den Reifen im Wulstbereich ruhig zu stellen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Fahrzeugluftreifen zu schaffen, bei dem bezüglich der Eigenschaften der einzelnen Bauteile Verbesserungen erzielt werden und bei dem die gestellten Anforderungen mit einer geringeren Anzahl von Kautschukmischungen erfüllt werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß zumindest eines der Elemente Laufstreifen, Seitenwand, Kernprofil, Wulst, Gummierungsschicht für Festigkeitsträger aus einer Kautschukmischung gebildet ist, die aus 30 bis 100 Massen%, bezogen auf den Kautschukanteil, eines Nitrilgruppen enthaltenden Kohlenwasserstoffkautschuks mit einem Doppelbindungsanteil < 13/100 C-Atome besteht.

Zu einer starken Verringerung der erforderlichen Kautschukmischungen gelangt man, wenn man die Bauteile Laufstreifenseitenwand, Kernprofil, Wulst- und Gummierungsschicht für die Festigkeitsträger aus Kautschukmischungen bildet, die aus 30 bis 100 Massen%, bezogen auf den Kautschukanteil, eines Nitrilgruppen enthaltenden Kohlenwasserstoffkautschuks mit einem Doppelbindungsanteil < 13/100 C-Atome bestehen. Man kommt dann im wesentlichen mit lediglich drei unterschiedlichen Kautschukmischungen aus, die darüber hinaus noch auf demselben Kautschuktyp basieren. Zu den drei Kautschukmischungen gelangt man, wenn man für den Laufstreifen und die Seitenwände eine erste Mischung wählt, für die Gummierungsschichten der Wulstkerne der Karkasse und des Gürtels die zweite Mischung einsetzt und die Wülste und Kernprofile aus der dritten Mischung aufbaut. Es ergibt sich ein Reifen, der sich durch besondere Abriebbeständigkeit, Hoch-

temperaturbeständigkeit und Ölbeständigkeit auszeichnet. Durch den erfindungsgemäßen Einsatz von HNBR bzw. HNIR erzielt man eine erhöhte Hitzebeständigkeit bis ca. 150 °C. Die physikalischen Eigenschaften der Mischungen bleiben über einen extrem weiten Temperaturbereich nahezu konstant. Schließlich ist die hohe Alterungsbeständigkeit hervorzuheben. Wegen der extrem hohen Luftundurchlässigkeit der erfindungsgemäßen Mischungen kann die übliche Innenseele aus Butylkautschuk weggelassen werden. Wenn die erfindungsgemäßen Mischungen im Laufstreifen und im Seitenwandbereich eingesetzt werden, kann man wegen der stark verbesserten Eigenschaften der Kautschukmischungen diese Bereiche um ca. 25 % dünner auslegen als bei herkömmlichen Reifen, was zu einer hohen Gewichtseinsparung führt. Darüber hinaus können bei den erfindungsgemäßen Reifen zum Teil übliche Gewebelagen in Form von Gürtelabdecklagen oder Wulstverstärkereinlagen weggelassen werden, die bislang unabdingbar waren.

Der Nitrilgruppen enthaltende Kautschuk kann z.B. durch Hydrierung von Nitril-Butadien-Kautschuk oder Nitril-Isopren-Kautschuk oder auf andere Art hergestellt sein. Die Kautschukmischung für die einzelnen Bauteile des Reifens sollte 30 bis 100 Massen%, bevorzugt jedoch 60 bis 100 Massen% des Nitrilgruppen enthaltenden Kautschuks aufweisen.

Nachfolgend wird ein Beispiel eines Reifens anhand der Figur skizziert und es werden Mischungsbeispiele für die einzelnen Bauteile angeführt.

Der Reifen weist eine Radialkarkasse 1 auf, die in den Wülsten 2 durch Umschlingen von zugfesten Wulstkerne 3 verankert ist. Der Laufstreifen 4 geht seitlich in Seitenwände 5 über. Radial außen von der Radialkarkasse 1 befindet sich ein üblicher Verstärkungsgürtel 6. Radial außen von den Wulstkerne 3 sind Kernprofile 7 angeordnet. Die Gummierungsschichten der Karkasse 1, des Verstärkungsgürtels 6 und der Kerne 3 sind mit 8 bezeichnet.

Nachfolgend werden mehrere Mischungsbeispiele für die einzelnen Bauteile des Reifens beschrieben.

Beispiele für die Laufflächenmischung:

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Laufflächenmischung einen teilgesättigten Kautschuk mit Nitrilgruppen mit einem Doppelbindungsanteil zwischen 2/100 und 13/100 C-Atomen und weist weiterhin ein Schwefelvernet-

zungssystem auf. Hiermit wird ein Gummi einer besseren dynamischen Belastbarkeit erzielt. Es werden Abriebwerte von weniger als 50 mm³ und sogar weniger als 30 mm³ erzielt.

Beispiel I: (Massen%)

100 Kautschuk HNBR

50 FEF-Ruß

10 Esterweichmacher

4 Zinkoxid

2 Stearinsäure

3 Magnesiumoxid

5 Alterungsschutzmittel

2 Paraffinwachs

1,7 Schwefel

2 Cyclohexylbenzthiazylsulfenamid

0,2 Tetramethylthiuramdisulfid

Physikalische Eigenschaften:

Festigkeit: 22 MPa

Bruchdehnung: 440 %

Modul 100 %: 3 MPa

Modul 300 %: 14 MPa

Härte: 65 Shore A

Abrieb (DIN): 30 mm³

Rückprallelastizität: 33 %

Beispiel II: (Massen%)

80 Kautschuk HNBR

20 Polybutadien (80 % cis 1,4 - Anteil)

40 GPF - Ruß

5 Zinkoxid

2 Stearinsäure

4 Alterungsschutzmittel

3 Magnesiumoxid

8 Esterweichmacher

2 Schwefel

1,5 Mercaptobenzthiazylsulfid

0,5 Tetramethylthiuramdisulfid

Physikalische Eigenschaften:

Festigkeit: 18,5 MPa

Bruchdehnung: 440 %

Modul 100 %: 4,3 MPa

Modul 300 %: 16,6 MPa

Härte: 71 Shore A

Abrieb: 22 mm³

Rückprallelastizität: 38 %

Beispiel III: (Massen%)

100 Kautschuk HNBR

30 SRF - Ruß

5 Zinkweiß

2 Magnesiumoxid

2 Stearinsäure

10 Esterweichmacher

10 Bis (tert.-butylperoxyisopropyl) benzol

2 Trisallylisocyanurat

Physikalische Eigenschaften:

Festigkeit: 26 MPa

Bruchdehnung: 330 %

Modul 100 %: 5,7 MPa

Modul 300 %: 24,5 MPa

Härte: 70 Shore A

Abrieb: 27 mm³

Rückprallelastizität: 33 %

Im Beispiel I werden 100 Massen% eines teilhydrierten Nitrilkautschuk eingesetzt, und es kommt ein Vernetzungssystem auf der Basis Schwefel zum Einsatz. Mit der Mischung erzielt man einen Abriebwert von 30 mm³ und eine Rückprallelastizität von 33 %.

Im Beispiel II wird als Kautschukkomponente ein Verschnitt aus 80 Massen% HNBR und 20 Massen% Polybutadien eingesetzt, und die Mischung wird wieder mit einem Schwefelvernetzungssystem vulkanisiert. Bei den physikalischen Eigenschaften ist insbesondere auf den extrem niedrigen Abriebwert von 22 mm³ hinzuweisen. Die Rückprallelastizität beträgt 38 %.

Im Beispiel III besteht die Kautschukkomponente aus 100 Massen% HNBR, während die Vernetzung über ein Peroxydvernetzungssystem erfolgt. Es ergibt sich ein Abriebwert von 27 mm³ und eine Rückprallelastizität von 33 %.

Es sollte angemerkt werden, daß bei den vorstehenden drei Beispielen in der Kautschukkomponente anstatt von HNBR auch HNIR eingesetzt werden kann. Weiterhin ist es selbstverständlich möglich, die Nitrilgruppen enthaltenden gesättigten oder teilgesättigten Kohlenwasserstoffkautschuke HNBR und HNIR als Verschnitte mit weiteren Kautschuken als Kautschukkomponente einzusetzen.

Beispiele für die Seitenwandmischung:

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Seitenwandmischung einen teilgesättigten Kautschuk mit Nitrilgruppen mit einem Doppelbindungsanteil zwischen 2/100 und 13/100 °C-Atomen und weist weiterhin ein Schwefelvernetzungssystem auf. Hiermit wird ein Gummi einer besseren dynamischen Belastbarkeit erzielt. Es werden Abriebwerte von weniger als 50 mm³ und sogar weniger als 30 mm³ erzielt.

Beispiel I: (Massen%)

100 Kautschuk HNBR

20 SRF-Ruß

7 Sulfonsäureesterweichmacher

5 Zinkoxid

2 Stearinsäure

3 Magnesiumoxid

5 Alterungsschutzmittel

2 Paraffinwachs

2,0 Schwefel

0,1 Tetramethylthiuramdisulfid

1,5 Mercaptobenzthiazylsulfid

Physikalische Eigenschaften:

Festigkeit: 15 MPa

Bruchdehnung: 510 %

Modul 100 %: 1,5 MPa
 Modul 300 %: 5,2 MPa
 Härte: 55 Shore A
 Abrieb: 70 mm³
 Rückprallelastizität: 65 %
Beispiel II: (Massen%)
 80 Kautschuk HNBR
 20 Polybutadien (80 % cis 1,4 - Anteil)
 40 GPF - Ruß
 5 Zinkoxid
 2 Stearinsäure
 4 Alterungsschutzmittel
 3 Magnesiumoxid
 8 Esterweichmacher
 2 Schwefel
 1,5 Mercaptobenzthiazylsulfid
 0,5 Tetramethylthiuramdisulfid
 Physikalische Eigenschaften:
 Festigkeit: 18,5 MPa
 Bruchdehnung: 440 %
 Modul 100 %: 4,3 MPa
 Modul 300 %: 16,6 MPa
 Härte: 71 Shore A
 Abrieb: 22 mm³
 Rückprallelastizität: 38 %

Im Beispiel I werden 100 Massen% eines teilydrierten Nitrilkautschuk eingesetzt, und es kommt ein Vernetzungssystem auf der Basis Schwefel zum Einsatz.

Im Beispiel II wird als Kautschukkomponente ein Verschnitt aus 80 Massen% HNBR und 20 Massen% Polybutadien eingesetzt, und die Mischung wird wieder mit einem Schwefelvernetzsystem vulkanisiert. Bei den physikalischen Eigenschaften ist insbesondere auf den extrem niedrigen Abriebwert von 22 mm³ hinzuweisen. Die Rückprallelastizität beträgt 38 %. Dies ergibt eine hochdämpfende Seitenwandmischung und damit einen Reifen mit erhöhter Reifengeräuschkämpfung und besserer Fahrstabilität, insbesondere mit einer verbesserten Lenkpräzision.

Es sollte angemerkt werden, daß bei den vorstehenden zwei Beispielen in der Kautschukkomponente anstatt von HNBR auch HNIR eingesetzt werden kann. Weiterhin ist es selbstverständlich möglich, die Nitrilgruppen enthaltenden gesättigten oder teilgesättigten Kohlenwasserstoffkautschuke HNBR und HNIR als Verschnitte mit weiteren Kautschuken als Kautschukkomponente einzusetzen.

Beispiele für die Wulst- und/oder Kernprofilmischung:

Beispiel I: (Massen%)
 100 Kautschuk HNBR
 40 GPF-Ruß
 5 Zinkoxid
 1 Stearinsäure
 2 Magnesiumoxid
 4 Alterungsschutzmittel

2 Paraffinwachs
 1,7 Schwefel
 1,5 Mercaptobenzthiazylsulfid
 0,5 Tetramethylthiuramdisulfid
 Physikalische Eigenschaften:
 Festigkeit: 23,5 MPa
 Bruchdehnung: 470 %
 Modul 100 %: 3,1 MPa
 Modul 300 %: 12,3 MPa
 Härte: 80 Shore A

Beispiel II: (Massen%) 100 Kautschuk HNBR
 65 FEF-Ruß
 10 Esterweichmacher
 2 Zinkoxid
 2 Stearinsäure
 3 Alterungsschutzmittel
 7 Magnesiumoxid
 1 Paraffinwachs
 6 Bis (tert.-butylperoxyisopropyl) benzol
 2 Trisallylisocyanurat
 Physikalische Eigenschaften:
 Festigkeit: 21,2 MPa
 Bruchdehnung: 380 %
 Modul 100 %: 4,2 MPa
 Modul 300 %: 18 MPa
 Härte: 73 Shore A

Beispiel III: (Massen%)
 80 Kautschuk HNBR
 20 SBR
 65 FEF-Ruß
 10 Esterweichmacher
 2 Zinkoxid
 2 Stearinsäure
 3 Alterungsschutzmittel
 7 Magnesiumoxid
 1 Paraffinwachs
 6 Bis (tert.-butylperoxyisopropyl) benzol
 2 Trisallylisocyanurat

Im Beispiel I werden 100 Massen% eines teilydrierten Nitrilkautschuk eingesetzt, und es kommt ein Vernetzungssystem auf der Basis Schwefel zum Einsatz. Die Mischung weist eine Härte von 80 Shore A auf.

Im Beispiel II kommt ein Peroxidvernetzsystem zum Einsatz, und die Mischung ist auf eine Härte von 73 Shore A eingestellt.

Im Beispiel III wird als Kautschukkomponente ein Verschnitt aus 80 Massen% HNBR und 20 Massen% Styrolbutadien eingesetzt, und die Mischung wird wieder mit einem Peroxidvernetzsystem vulkanisiert. Es ergeben sich im wesentlichen die gleichen physikalischen Eigenschaften wie beim Beispiel II.

Es sollte angemerkt werden, daß bei den vorstehenden drei Beispielen in der Kautschukkomponente anstatt von HNBR auch HNIR eingesetzt werden kann. Weiterhin ist es selbstverständlich möglich, die Nitrilgruppen enthaltenden gesättigten

oder teilgesättigten Kohlenwasserstoffkautschuke HNBR und HNIR als Verschnitte mit weiteren Kautschuken als Kautschukkomponente einzusetzen, dies insbesondere bei einem Einsatz eines Peroxidvernetzungssystems.

Bei Mischungen nach dem Stand der Technik sind in der Regel Phenolharzsysteme erforderlich, um die notwendige Härte zu erzielen. Phenolharze bedingen jedoch den Nachteil einer bleibenden Dehnung des Gummis bei Überbeanspruchungen. Mit den erfindungsgemäßen phenolharzfreien Mischungen wird dieser Nachteil vermieden. Als weiterer Vorteil sind eine sehr hohe Alterungsbeständigkeit sowie verbesserte Druckverformungsrestwerte zu nennen. Die Wulst- und/oder Kernprofilmischung sollte 30 bis 100 Massen%, bevorzugt jedoch 60 bis 100 Massen%, an HNBR bzw. HNIR enthalten.

Beispiele für die Kautschukmischung für Festigkeitsträgerschichten:

Beispiel I: (Massen%)

100 Kautschuk HNBR

40 SRF-Ruß

5 Zinkoxid

1 Stearinsäure

1 Magnesiumoxid

2 Alterungsschutzmittel

2,0 Schwefel

0,1 Tetramethylthiuramdisulfid

1,5 Mercaptobenzthiazylidisulfid

Physikalische Eigenschaften:

Festigkeit: 18 MPa

Bruchdehnung: 450 %

Modul 100 %: 2,6 MPa

Modul 300 %: 12,4 MPa

Härte: 64 Shore A

Luftdurchlässigkeit (RT): $10^{-17} \text{ m}^2/\text{Pa}\cdot\text{s}$

Beispiel II: (Massen%)

80 Kautschuk HNBR

20 NR

40 SRF-Ruß

5 Zinkoxid

1 Stearinsäure

1 Magnesiumoxid

2 Alterungsschutzmittel

2,0 Schwefel

0,1 Tetramethylthiuramdisulfid

1,5 Mercaptobenzthiazylidisulfid

Im Beispiel I werden 100 Massen% eines teilhydrierten Nitrilkautschuk eingesetzt, und es kommt ein Vernetzungssystem auf der Basis Schwefel zum Einsatz. Mit der Mischung erzielt man eine Luftdurchlässigkeit von ca. $10^{-7} \text{ m}^2/\text{Pa}\cdot\text{s}$.

Im Beispiel II wird als Kautschukkomponente ein Verschnitt aus 80 Massen% HNBR und 20 Massen% Naturkautschuk eingesetzt, und die Mischung wird wieder mit einem Schwefelvernetzungssystem vulkanisiert. Es ergeben sich im we-

sentlichen gleichen physikalischen Eigenschaften wie beim Beispiel I.

Es sollte angemerkt werden, daß bei den vorstehenden drei Beispielen in der Kautschukkomponente anstatt von HNBR auch HNIR eingesetzt werden kann. Weiterhin ist es selbstverständlich möglich, die Nitrilgruppen enthaltenden gesättigten oder teilgesättigten Kohlenwasserstoffkautschuke HNBR und HNIR als Verschnitte mit weiteren Kautschuken als Kautschukkomponente einzusetzen.

Durch den erfindungsgemäßen Einsatz von HNBR bzw. HNIR erhält man eine Universal Mischung für Gummierungsschichten zur Einbettung von Festigkeitsträgereinlagen bei Reifenaufbauteilen. Gegenüber vorbekannten Gummierungen wird eine entscheidend verbesserte dynamische Belastbarkeit und eine erhöhte Alterungsbeständigkeit erhalten. Weiterhin erzielt man eine erhöhte Hitzebeständigkeit bis ca. 150°C . Die physikalischen Eigenschaften der Mischungen bleiben über einen extrem weiten Temperaturbereich nahezu konstant. Wegen der extrem hohen Luftundurchlässigkeit kann man beim Einsatz der erfindungsgemäßen Mischung als Karkasgummierung auf eine übliche Innenseele aus Butylkautschuk verzichten.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Kautschukmischung der Gummierungsschicht einen teilgesättigten Kautschuk mit Nitrilgruppen mit einem Doppelbindungsanteil zwischen $2/100$ und $13/100^\circ\text{C}$ -Atomen und weist weiterhin ein Schwefelvernetzungssystem auf. Hiermit wird ein Gummi einer noch besseren dynamischen Belastbarkeit erzielt. Es werden Luftdurchlässigkeitswerte (RT) von etwa $10^{-17} \text{ m}^2/\text{Pa}\cdot\text{s}$ erhalten.

Der Nitrilgruppen enthaltende Kautschuk kann z.B. durch Hydrierung von Nitril-Butadien-Kautschuk oder Nitril-Isopren-Kautschuk oder auf andere Art hergestellt sein. Die Mischung für die Gummierungsschicht sollte 30 bis 100 Massen%, bevorzugt jedoch 60 bis 100 Massen%, dieses Kautschuks bezogen auf den Gesamtkautschukanteil enthalten.

5 Ansprüche

1. Aus Gummi oder gummiähnlichen Kunststoffen aufgebauter Fahrzeugluftreifen mit einem Laufstreifen, einem Verstärkungsgürtel, zwei Seitenwänden und einer Karkasse, die in den Wülsten durch Umschlingen zugund/oder druckfester Wulstkerne verankert ist, und mit je einem Kernprofil radial außen von den Wulstkernen, **dadurch gekennzeichnet**, daß zumindest eines der Elemente Laufstreifen (4), Seitenwand (5), Kernprofil (7), Wulst (2), Gummierungsschicht für Festigkeitsträger (8) aus einer Kautschukmischung gebildet ist, die aus 30 bis 100 Massen%, bezogen auf den Kautschuk-

anteil, eines Nitrilgruppen enthaltenden Kohlenwasserstoffkautschuks mit einem Doppelbindungsanteil $< 13/100$ C-Atome besteht.

2. Fahrzeugluftreifen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß alle genannten Elemente (2, 4, 5, 7, 8) aus Kautschukmischungen gebildet sind die aus 30 bis 100 Massen%, bezogen auf den Kautschukanteil, eines Nitrilgruppen enthaltenden Kohlenwasserstoffkautschuks mit einem Doppelbindungsanteil $< 13/100$ C-Atome bestehen.

3. Fahrzeugluftreifen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß er aus lediglich drei unterschiedlichen Kautschukmischungen aufgebaut ist, wobei der Laufstreifen (4) und die Seitenwände (5) aus einer ersten Mischung bestehen, für die Gummierungsschichten (8) der Wulstkerne (3), der Karkasse (1) und des Gürtels (6) die zweite Kautschukmischung eingesetzt ist und die Wülste (2) und Kernprofile (7) aus der dritten Kautschukmischung aufgebaut sind.

4. Fahrzeugluftreifen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Nitrilgruppen enthaltende Kautschuk HNBR oder HNIR ist.

5. Fahrzeugluftreifen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der gesamte Laufstreifen (4) aus der Kautschukmischung mit 30 bis 100 Massen% eines Nitrilgruppen enthaltenden Kohlenwasserstoffkautschuks besteht und daß die Dicke des Laufstreifens (4) etwa 75 % der Dicke üblicher Laufstreifen beträgt.

6. Fahrzeugluftreifen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Seitenwände (5) etwa 75 % der Dicke üblicher Seitenwände beträgt.

7. Fahrzeugluftreifen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Seitenwandmischung hochdämpfend mit einer Rückprallelastizität von weniger als 40 % ausgebildet ist.

8. Fahrzeugluftreifen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Wulst- und/oder Kernprofilmischung phenolharzfrei ist.

9. Fahrzeugluftreifen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Luftdurchlässigkeit (RT) der Gummierungsschicht (8) der Karkasse (1) etwa $10^{-17} \text{ m}^2/\text{Pa}\cdot\text{s}$ beträgt und daß der Reifen als schlauchloser Reifen ohne übliche Innenseeale ausgebildet ist.

5

10

15

20

25

30

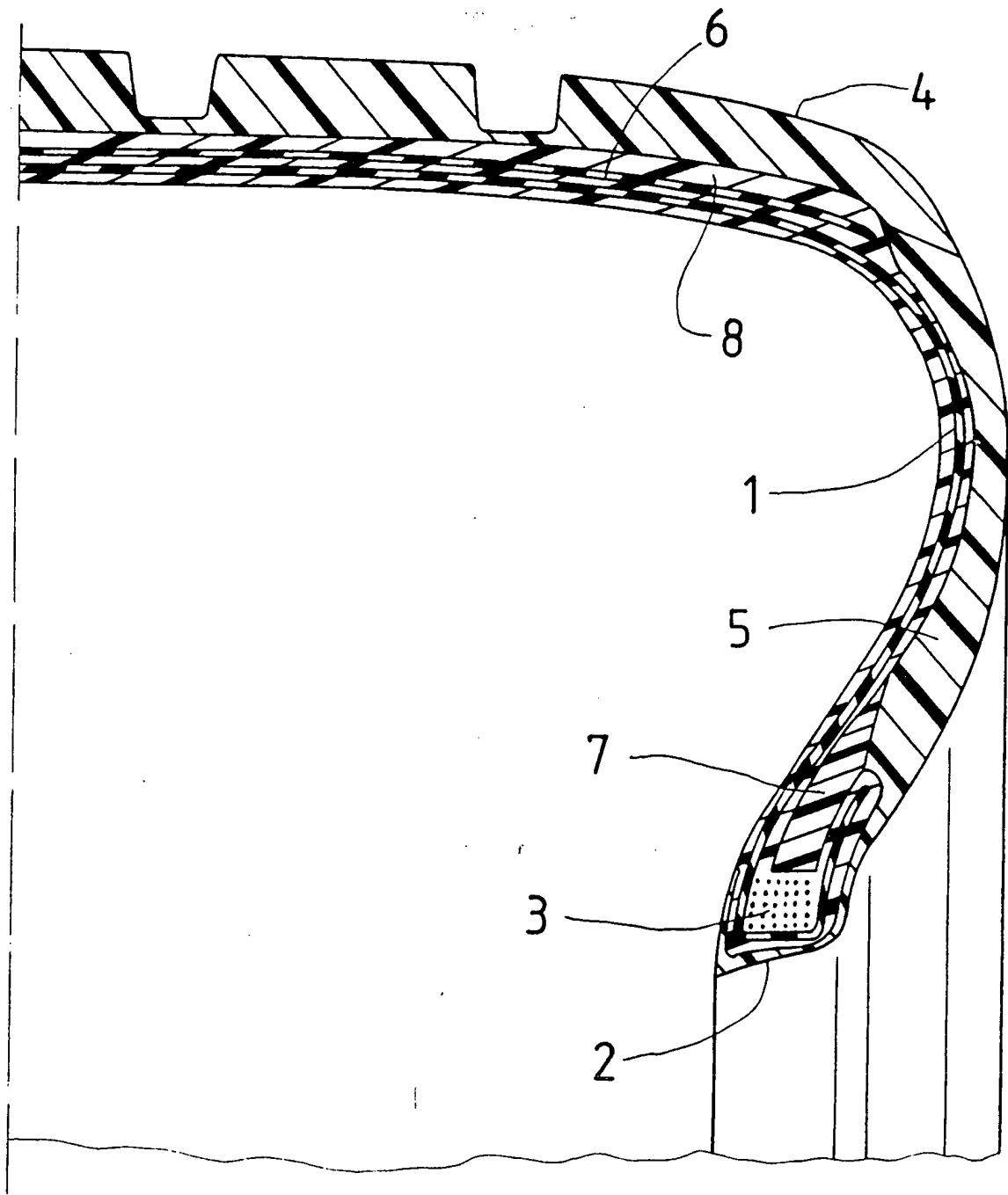
35

40

45

50

55



PTO 98-3178

German Patent No. 0,410,311 A2

PNEUMATIC VEHICLE TIRE

Dr. Hendrick Stevens and Dr. Reinhard Teves

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK
WASHINGTON, D.C. JUNE 1998
TRANSLATED BY THE RALPH MCELROY TRANSLATION COMPANY

Code: PTO 98-3178

EUROPEAN PATENT OFFICE
PATENT NO. 0,410,311 A2

Int. Cl.⁵: B 60 C 15/06
B 60 C 1/00

Application No.: 90114893.3

Application Date: July 20, 1990

Publication Date: January 30, 1991
Patent Bulletin 91/05

Priority:
Date: July 25, 1989
Country: DE
No.: 3924532

Designated Contracting States: AT, BE, CH, DE, DK, ES,
FR, GB, GR, IT, LI, LU,
NL, SE

PNEUMATIC VEHICLE TIRE
[Fahrzeugluftreifen]

Applicant: Continental
Aktiengesellschaft

Inventors: Dr. Hendrik Stevens and
Dr. Reinhard Teves

The [present] invention pertains to a pneumatic vehicle tire constructed of rubber or rubber-like synthetics with a tread strip, a reinforcement belt, two side walls and tread which is

anchored in the beads by the enclosure of bead cores having compressive and/or tensile strength and with one profiled core each radially outside the bead cores.

In known vehicle tires, between eight and fifteen different rubber mixtures are employed in order to do justice to the different requirements on the individual components. Thus, a high frictional wear resistance is most important for the tread strip, while high requirements are placed on bending stress and aging resistance for the sidewalls, and the profiled cores must exhibit high hardness in order to hold the tire steady in the bulge area.

The [present] invention is based on the problem of creating a pneumatic vehicle tire in which improvements are achieved with respect to the characteristics of the individual components and in which the set requirements can be met with a smaller number of rubber mixtures.

This problem is solved according to the invention in that at least one of the elements, tread strip, sidewall, profiled core, bead, or rubberizing layer for the strength supports, is formed from a rubber mixture that consists of 30-100 mass%, with respect to the rubber content, of hydrocarbon rubber containing nitrile groups with a double bond proportion $<13/100$ C atoms.

A strong reduction of the required rubber mixtures is achieved if the components, tread strip wall, profiled core, bead and rubberizing layer for the strength supports are formed from rubber mixtures that consist of 30-100 mass%, with respect to the rubber content, of hydrocarbon rubber containing nitrile groups with a double bond proportion $<13/100$ C atoms. One can then manage with essentially only three different rubber mixtures, which are furthermore based on the same type of rubber. One achieves [the reduction to] three mixtures if one selects a first

mixture for the tread strip and the sidewalls, uses the second mixture for the rubberizing layers of the bead cores of the tread and the belt and constructs the beads and profiled cores from the third mixture. A tire results which is distinguished by particular frictional wear resistance, high-temperature resistance and oil-resistance. By the use according to the invention of HNBR or HNIR, one achieves an increased heat resistance up to ca. 150°C. The physical properties of the mixtures remain nearly constant over an extremely wide temperature range. Finally, the high aging resistance should be emphasized. Because of the extremely high air-impermeability of the mixtures according to the invention, the usual inner core made of butyl rubber can be omitted. If the mixtures according to the invention are employed in the tread strip and in the sidewall area, one can lay out these areas ca. 25% thinner than for conventional tires, due to the strongly improved properties of the rubber mixtures, which brings about a high savings of weight. Moreover, the usual fabric plies in the form of belt-covering plies or bead reinforcement inserts, which were previously indispensable, can be omitted in some cases.

The rubber containing nitrile groups can be produced by, for instance, hydration of nitrile-butadiene rubber or nitrile-isoprene rubber, or in some other manner. The rubber mixture for the individual components of the tire should feature 30-100 mass%, preferably, however, 60-100% rubber containing nitrile groups.

An example of the tire is described below on the basis of the figure and mixture examples for the individual components are listed.

The tire has a radial tread 1 which is anchored in the beads 2 by enclosing bead cores 3 with high tensile strength. The tread strip 4 transitions laterally into sidewalls 5. Radially outside the radial tread is a conventional reinforcement belt 6. Radially outside the bead core 3, profiled cores 7 are arranged. The rubberizing layers of the tread 1, the reinforcement belt 6 and the cores 3 are labeled 8.

Several mixture examples for the individual components of the tire are described below.

Examples for the tread surface mixture:

According to a preferred embodiment, the tread surface mixture contains a partially-saturated rubber with nitrile groups, with a double bond proportion between 2/100 and 13/100°C atoms and additionally features a sulfur cross-linking system. With this, rubber with a better dynamic load capacity is achieved. Frictional wear values of less than 50 mm³ and even less than 30 mm³ can be achieved.

Example I: (mass%)

- 100 HNBR rubber
- 50 FEF carbon black
- 10 ester plasticizer
- 4 zinc oxide
- 2 stearic acid
- 3 magnesium oxide
- 5 aging protection agent
- 2 paraffin wax
- 1.7 sulfur

2 cyclohexyl benzothiazyl sulfenamide

0.2 tetramethylthiuram disulfide

Physical properties:

Strength: 22 MPa

Elongation at break: 440%

Modulus 100%: 3 MPa

Modulus 300%: 14 MPa

Hardness: 65 Shore A

Frictional wear (DIN): 30 mm³

Rebound resilience: 33%

Example II: (mass%)

80 HNBR rubber

20 polybutadiene (80% cis-1,4 content)

40 GPF carbon black

5 zinc oxide

2 stearic acid

4 aging protection agent

3 magnesium oxide

8 ester plasticizer

2 sulfur

1.5 mercaptobenzothiazyl disulfide

0.5 tetramethylthiuram disulfide

Physical properties:

Strength: 18.5 MPa

Elongation at break: 440%

Modulus 100%: 4.3 MPa

Modulus 300%: 16.6 MPa

Hardness: 71 Shore A

Frictional wear: 22 mm³

Rebound resilience: 38%

Example III: (mass%)

100 HNBR rubber

30 SRF carbon black

5 zinc white

2 magnesium oxide

2 stearic acid

10 ester plasticizer

10 bis(tert-butylperoxyisopropyl) benzene

2 trisallylisocyanurate

Physical properties:

Strength: 26 MPa

Elongation at break: 330%

Modulus 100%: 5.7 MPa

Modulus 300%: 24.5 MPa

Hardness: 70 Shore A

Frictional wear: 27 mm³

Rebound resilience: 33%

In Example 1, 100 mass% of partially hydrated nitrile rubber are employed and a cross-linking system based on sulfur is used. With that mixture, one obtains a frictional wear value of 33 mm³ and a rebound resilience of 33%.

In Example II, a blend of 80 mass% HNBR and 20 mass% polybutadiene are employed as the rubber component and the mixture is again vulcanized with a sulfur cross-linking system. Among the physical properties, the extremely low frictional wear value of 22 mm³ should be particularly pointed out. The rebound resilience amounts to 38%.

In Example III, the rubber component consists of 100 mass% HNBR, whereas the cross-linking takes place by way of a peroxide cross-linking system. A frictional wear value of 27 mm³ and a rebound resilience of 33% result.

It should be remarked that, instead of HNBR, HNIR can also be employed in the rubber component for the above three examples. Furthermore, it is of course also possible to employ the saturated or partially saturated hydrocarbon rubbers HNBR and HNIR containing nitrile groups in blends with additional rubbers as the rubber component.

Examples for the sidewall mixture

According to a preferred embodiment, the sidewall mixture contains a partially saturated rubber with nitrile groups with a double bond proportion between 2/100 and 13/100 C atoms and additionally features a sulfur cross-linking system. With this, a rubber with a better dynamic load capacity is achieved. Frictional wear values of less than 50 mm³ and even less than 30 mm³ are achieved.

Example I: (mass%)

- 100 HNBR rubber
- 20 SRF carbon black
- 7 sulfonic acid ester plasticizer
- 5 zinc oxide
- 2 stearic acid
- 3 magnesium oxide
- 5 aging protection agent
- 2 paraffin wax

2.0 sulfur

0.1 tetramethylthiuram disulfide

1.5 mercaptobenzothiazyl disulfide

Physical properties:

Strength: 15 MPa

Elongation at break: 510%

Modulus 100%: 1.5 MPa

Modulus 300%: 5.2 MPa

Hardness: 55 Shore A

Frictional wear: 70 mm³

Rebound resilience: 65%

Example II: (mass%)

80 HNBR rubber

20 polybutadiene (80% cis-1,4 content)

40 GPF carbon black

5 zinc oxide

2 stearic acid

4 aging protection agent

3 magnesium oxide

8 ester plasticizer

2 sulfur

1.5 mercaptobenzothiazyl disulfide

0.5 tetramethylthiuram disulfide

Physical properties:

Strength: 18.5 MPa

Elongation at break: 440%

Modulus 100%: 4.3 MPa

Modulus 300%: 16.6 MPa

Hardness: 71 Shore A

Frictional wear: 22 mm³

Rebound resilience: 38%

In Example I, 100 mass% of a partially hydrated nitrile rubber are employed and a cross-linking system based on sulfur is used.

In Example II, a blend of 80 mass% HNBR and 20 mass% is employed as the rubber component and the mixture is again vulcanized with a sulfur cross-linking system. Among the physical properties, the extremely low frictional wear value of 22 mm³ should be particularly pointed out. The rebound resilience amounts to 38%. This yields a highly damping sidewall mixture and thus a tire with increased tire noise damping and better driving stability, specifically, an improved steering precision.

It should be remarked that, instead of HNBR, HNIR can also be employed in the rubber component for the above three examples. Furthermore, it is of course also possible to employ the saturated or partially saturated hydrocarbon rubbers HNBR and HNIR containing nitrile groups in blends with additional rubbers as the rubber component.

Example for the bead and/or profiled core mixture

Example I: (mass%)

100 HNBR rubber

40 GPF carbon black

5 zinc white

1 stearic acid

2 magnesium oxide

4 aging protection agent

2 paraffin wax
1.7 sulfur
1.5 mercaptobenzothiazyl disulfide
0.5 tetramethylthiuram disulfide

Physical properties:

Strength: 23.5 MPa
Elongation at break: 470%
Modulus 100%: 3.1 MPa
Modulus 300%: 12.3 MPa
Hardness: 80 Shore A

Example II: (mass%)

100 HNBR rubber
65 FEF carbon black
10 ester plasticizer
2 zinc oxide
2 stearic acid
3 aging protection agent
7 magnesium oxide
1 paraffin wax
6 bis(tert-butylperoxyisopropyl) benzene
2 trisallyl isocyanurate

Physical properties:

Strength: 21.2 MPa
Elongation at break: 380%
Modulus 100%: 4.2 MPa
Modulus 300%: 18 MPa
Hardness: 73 Shore A

Example III: (mass%)

80 HNBR rubber

20 SBR

65 FEF carbon black

10 ester plasticizer

2 zinc oxide

2 stearic acid

3 aging protection agent

7 magnesium oxide

1 paraffin wax

6 bis(tert-butylperoxyisopropyl) benzene

2 trisallyl isocyanurate

In Example I, 100 mass% of partially hydrated nitrile rubber are employed and a cross-linking system based on sulfur is used. The mixture features a hardness of 80 Shore A.

In Example II, a peroxide cross-linking system is employed and the mixture is set to a hardness of 73 Shore A.

In Example III, a blend of 80 mass% HNBR and 20 mass% styrene-butadiene is employed and the mixture is again vulcanized with a peroxide cross-linking system. Essentially the same physical properties result as for Example II.

It should be remarked that, instead of HNBR, HNIR can also be employed in the rubber component for the above three examples. Furthermore, it is of course also possible to employ the saturated or partially saturated hydrocarbon rubbers HNBR and HNIR containing nitrile groups in blends with additional rubbers as the rubber component, particularly with the use of a peroxide cross-linking system.

For mixtures according to the prior art, phenolic resin systems are necessary as a rule in order to achieve the necessary hardness. Phenolic resins bring about the disadvantage, however, of a lasting elongation of the rubber in case of over-stressing. With the phenolic-resin-free mixtures according to the invention, this disadvantage is avoided. As additional advantages, a very high aging resistance as well as improved residual pressure deformation values can be mentioned. The bead and/or profiled core mixture should contain 30-100 mass%, preferably however, 60-100 mass% of HNBR or HNIR.

Examples for the rubber mixture for rubberizing layers for the strength supports

Example I: (mass%)

100 HNBR rubber

40 SRF carbon black

5 zinc oxide

1 stearic acid

1 magnesium oxide

2 aging protection agent

2.0 sulfur

0.1 tetramethylthiuram disulfide

1.5 mercaptobenzothiazyl disulfide

Physical properties:

Strength: 18 MPa

Elongation at break: 450%

Modulus 100%: 2.6 MPa

Modulus 300%: 12.4 MPa

Hardness: 64 Shore A

Air permeability (RT): 10^{-17} m²/Pa·sec

Example II: (mass%)

80 HNBR rubber

20 NR

40 SRF carbon black

5 zinc oxide

1 stearic acid

1 magnesium oxide

2 aging protection agent

2.0 sulfur

0.1 tetramethylthiuram disulfide

1.5 mercaptobenzothiazyl disulfide

In Example I, 100 mass% of partially hydrated nitrile rubber are employed and a cross-linking system based on sulfur is used. With the mixture, one achieves an air permeability of ca. 10^{-17} m²/Pa·sec.

In Example II, a blend of 80 mass% HNBR and 20 mass% natural rubber is employed and the mixture is again vulcanized with a sulfur cross-linking system. Essentially the same physical properties result as for Example I.

It should be remarked that, instead of HNBR, HNIR can also be employed in the rubber component for the above three examples. Furthermore, it is of course also possible to employ the saturated or partially saturated hydrocarbon rubbers HNBR and HNIR containing nitrile groups in blends with additional rubbers as the rubber component, particularly with the use of a peroxide cross-linking system.

By the use of HNBR or HNIR according to the invention, one obtains a universal mixture for rubberizing layers for embedding strength support inserts for the components of tires. In comparison to previously known rubberizing, a decidedly improved dynamic load-bearing capacity and an increased aging resistance are obtained. One furthermore achieves an increased heat-resistance up to ca. 150°C. The physical properties of the mixtures remain nearly constant over an extremely wide temperature range. Because of the extremely high air impermeability, it is possible to forgo an ordinary interior core of butyl rubber when the mixture according to the invention is used for the tread rubberizing layers.

According to a preferred embodiment, the rubber mixture of the rubber layer contains a partially saturated rubber with nitrile groups with double bond proportion between 2/100 and 13/100 C atoms and additionally features a sulfur cross-linking system. With this, a rubber with an even better dynamic load-bearing capacity is achieved. Air-permeability values (RT) of roughly 10^{-17} m²/Pa·sec are obtained.

The rubber containing nitrile groups can, for instance, be produced by hydration of nitrile butadiene rubber or nitrile isoprene rubber or by some other means. The mixture for the rubberizing layer should contain roughly 30-100 mass% preferably, however, 60-100 mass% of this rubber, with respect to the total rubber content.

Claims

1. Pneumatic vehicle tire constructed of rubber or rubber-like synthetics with a tread strip, a reinforcement belt,

two sidewalls and a tread which is anchored in the beads by the enclosure of bead cores having compressive and/or tensile strength and with one profiled core each radially outside the bead cores, characterized in that at least one of the elements, tread strip (4), sidewall (5), profiled core (7), bead (2), or rubberizing layer (8) for the strength supports, is formed from a rubber mixture that consists of 30-100 mass%, with respect to the rubber content, of hydrocarbon rubber containing nitrile groups with a double bond proportion $<13/100$ C atoms.

2. Pneumatic vehicle tire according to Claim 1, characterized in that all the aforesaid elements (2,4,5,7,8) are formed of rubber mixtures that consist of 30-100 mass%, with respect to the rubber content, of hydrocarbon rubber containing nitrile groups with a double bond proportion $<13/100$ C atoms.

3. Pneumatic vehicle tire according to Claim 1 or 2, characterized in that it is constructed of only three different rubber mixtures, wherein the tread strip (4) and the sidewalls (5) consist of a first mixture, the second rubber mixture is employed for the rubberizing layers (8) of the bead cores (3), the tread (1) and the belt (6), and the beads (2) and profiled cores (7) are constructed of the third rubber mixture.

4. Pneumatic vehicle tire according to Claim 1, characterized in that the rubber containing nitrile groups is HNBR or HNIR.

5. Pneumatic vehicle tire according to Claim 1 or 2, characterized in that the entire tread strip (4) consists of the rubber mixture with 30-100 mass% of hydrocarbon rubber containing nitrile groups and in that the thickness of the tread strip (4) is roughly 75% of the thickness of conventional tread strips.

6. Pneumatic vehicle tire according to Claim 1 or 2, characterized in that the thickness of the sidewalls (5) is roughly 75% of the thickness of conventional sidewalls.

7. Pneumatic vehicle tire according to Claim 1 or 2, characterized in that the sidewall mixture is constructed to be highly absorbent with a rebound elasticity of less than 40%.

8. Pneumatic vehicle tire according to Claim 1 or 2, characterized in that the bead and/or profiled core mixture is free of phenolic resin.

9. Pneumatic vehicle tire according to Claim 1 or 2, characterized in that the air permeability (RT) of the rubberizing layer (8) of the tread (1) is roughly $10^{-17} \text{ m}^2/\text{Pa}\cdot\text{sec}$ and in that the tire is constructed as a tubeless tire without the usual inner core.

